

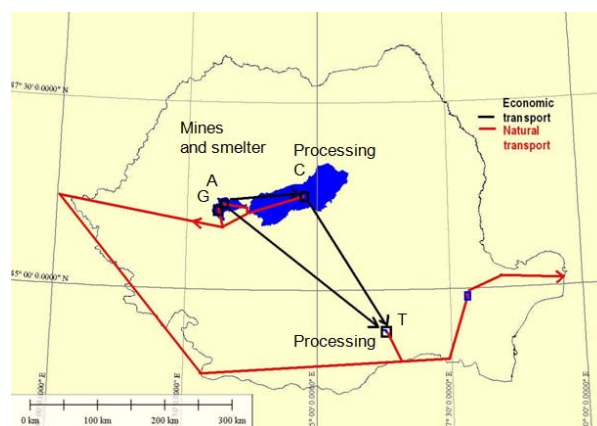
# Proiect de cercetare exploratorie – IDEI

## Modelarea unor mecanisme cheie implicate în mobilitatea metalelor în ecosisteme terestre și de zonă umedă

### Raport sinteză 2007-2010

#### Introducere

Cercetarea prezentată în acest raport face parte dintr-un program la scară națională, implementat de Consorțiul Național pentru Biogeochimia Microelementelor într-o populație de bazine contaminate folosind o abordare socio-ecologică (figura 1). Accentul proiectului de idei a fost pe dezvoltarea cunoașterii fundamentale necesare pentru aspecte aplicative (evaluarea riscului, managementul zonelor contaminate) care au fost în atenția unor proiecte de cercetare aplicativă naționale sau europene complementare.



**Figura 1.** Zone de studiu în programul de cercetare implementat de Consorțiul pentru Biogeochimia Microelementelor (situația în 2009, între timp activitățile s-au extins în bazinul Arișului și zona Roșia-Montana în cadrul unui proiect european).

În acest raport nu ne propunem să includem toate rezultatele obținute, sau să reiterăm aspecte din rapoartele anterioare (disponibile pentru descărcare pe site-ul proiectului [www.mecoter.cesec.ro](http://www.mecoter.cesec.ro)), cu atât mai mult cu cât multe dintre ele sunt deja publicate, ci doar să evidențiem structura modului de abordare și să ilustrăm principalele rezultate. În capitolul 1 tratăm problemele conceptuale care susțin modul de abordare a modelării integrate dezvoltat în proiect. În capitolul 2 ilustrăm rezultate obținute prin experimente derulate la multiple scări spațiale, și în special prin experimentul cu lisimetre instrumentat în cadrul proiectului. În capitolul 3 arătăm rezultate obținute prin investigații de teren cu privire la circulația poluanților prin transport mediat hidrologic și prin bioacumulare și discutăm stadiul de elaborare al unui model integrat pentru transportul și bioacumularea metalelor în bazine contaminate. În capitolul 4 conturăm principalele direcții de cercetare pe care le avem în vedere, iar în final formulăm concluziile.

#### 1. Modelul conceptual alternativ

Am început proiectul cu un model conceptual prin care se specifica faptul că există o ierarhie de sisteme ecologice, caracterizate de scări spațio-temporale specifice. Acest mod de abordare al modelării integrate a biogeochimiei metalelor și o primă critică a sa sub constrângerea datelor experimentale și de teren au fost publicate în Iordache și colab. (2009). Pe parcursul anului 2009 și 2010, pornind de la problema modelării integrate a proceselor hidrologice și a proceselor care implică plantele în bazine contaminate am elaborat un model conceptual alternativ (Iordache și

colab. 2010, 2011). Acest model conceptual alternativ folosește un concept de obiect complex de mediu diferit de cel de ecosistem. Între modelul conceptual propus și proiectarea cercetărilor experimentale la mai multe scări spațio-temporale există o legătură explicită (Iordache și colab. 2011, Neagoe și colab. 2011, Jianu și colab. 2011), ceea ce face posibilă utilizarea rezultatelor deja publicate cu privire la procese care au loc la scări spațio-temporale specifice (Neagoe și colab. 2009, Bodescu și colab. 2010, Nicoară și colab. 2010).

Dificultatea relaționării modelului ierhiei de sisteme ecologice cu scara reală a proceselor care au loc, vine din extrapolarea ideii de granițe matematice ale sistemului matematic la granițe fizice ale sistemului investigat în realitate. Pentru un model spațial se alege o extindere spațială a modelului (considerată a fi a zonei de modelat și a rezoluției spațiale). În timp ce în cazul timpului se acceptă că modelul poate include procese mai rapide sau mai lente așa cum sunt în realitate, în cazul spațiului, granițele sistemului sunt definite de modelator (eventual pe baza unor criterii empirice) și asociate cu o singură scară spațială. Din această discretizare spațială la diferite scări rezultă așa-zisa ierarhie de sisteme. Ca modelare, sistemele de la niveluri superioare se acceptă că sunt modelate exclusiv prin sisteme de la niveluri mai mici, dar empiric se constată proprietăți zise „emergente” – ireductibile la cele ale sistemelor de la niveluri mai mici. Celulele de discretizare sunt asumate a reprezenta ecosisteme, iar agregatele de celule complexe de ecosisteme de diferite niveluri ierarhice. Problema cu un astfel de model este realitatea existenței empirice a unui domeniu extrem de larg și divers de scări spațiale specifice circulației metalelor (tabelul 1, rezultat al proiectului), care ar impune existența unui număr de niveluri ierarhice deosebit de mare (corespunzător proprietăților emergente observate la diferite niveluri, iar cele din tabelul 2 nu detaliază și scara spațială diversă a organismelor, pentru o tratare a lor a se vedea Iordache și colab. 2010, 2011). Ceea ce grupăm în tabelul 1 sub denumirea de sit (de la scara cea mai mică a proceselor la  $10^5 \text{ m}^2$ ) și regiune (între  $10^5$ - $10^{10} \text{ m}^2$ ) sunt procesele fundamentale care interesează, iar situl sau regiunea nu mai au decât o valoare metodologică, nefiind niveluri ierarhice într-o ierarhie de sisteme, ci delimitări operaționale fără valoare științifică fundamentală.

**Tabelul 1.a** Procese implicate în mobilitatea metalelor la nivel de sit. Zonele gri indică procese care traversează granița operațională dintre scara sitului și a regiunii (Iordache și colab. 2011).

Scale	Transport pathway of metals	Mechanism
Part of soil column $10^{-8}$ - $10^{-4} \text{ m}^2$	Various	Chemical and microbiological weathering
Part of soil column $10^{-4} \text{ m}^3$	Biological	Microbiological direct and indirect (by organic carbon) immobilization / mobilization for hydrological fluxes
Rhizosphere	Biological	Microbiological direct and indirect (by organic carbon) immobilization / mobilization for plants
Soil column $10^{-8}$ - $10^0 \text{ m}^2$	Hydrological	Diffusion and dispersion
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Various	Other biological weathering (by plants, invertebrates)
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Hydrological	Colloidal transport
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Hydrological	Soluble transport
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Hydrological	Soluble complexes transport
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Hydrological	Preferential flow (vertical)
Soil column $10^0 \text{ m}^2$	Biological	Bioaccumulation in soil invertebrates with low mobility
Bioaccumulation area $10^{-2}$ - $10^4 \text{ m}^2$	Biological	Plant up-take (bioaccumulation in plants)
Field $10^3$ - $10^4 \text{ m}^2$	Hydrological	Unsaturated (preferential) flow (to groundwater)
Slope area $10^2$ - $10^4 \text{ m}^2$	Hydrological	Infiltration excess overland flow (dissolved and particulate)
Slope area $10^3$ - $10^5 \text{ m}^2$	Hydrological	Retention in and remobilization from transversal buffer zones
Bioaccumulation area $10^3$ - $10^5 \text{ m}^2$	Biological	Bioaccumulation in mobile epigeous invertebrates
Large slope area $10^3$ - $10^6 \text{ m}^2$	Hydrological	Saturation excess overland flow (dissolved and particulate)
Large slope area $10^4$ - $10^8 \text{ m}^2$	Hydrological	Sub-surface storm flow (lateral flow)

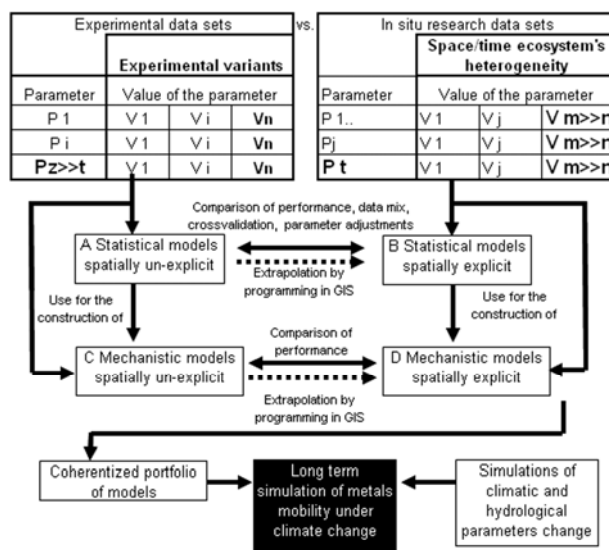
Consecințele pentru derularea proiectului nostru au fost că numărul de două scări spațiale (figura 2) pe care le aveam în considerare pentru modelarea matematică ar fi fost o simplificare inacceptabilă a realității. Soluția a fost să schimbăm conceptul de obiect de mediu folosind o sugestie din știința complexității (Ryan 2007), care acordă prioritate scării de observare a proprietăților sistemului, și nu delimitării lui spațiale în definirea scării. Acceptăm ca urmare

existența unui sistem cu multiple scări spațio-temporale, date de scările spațiale de observare a proprietăților sale, în loc de avea proprietăți cu unică scară ce ar caracteriza un ecosistem obținut prin delimitarea spațială ca etapă *anterioară* observării tuturor proprietăților sale (în vederea alcătuirii modelului homomorf). Altfel spus, decuplăm delimitarea din considerente practice (științifice sau manageriale) de statutul ontologic al obiectului natural pe care îl cercetăm și modelăm.

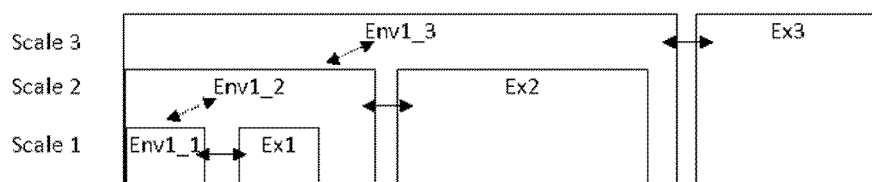
**Tabelul 1.b** Procese implicate în mobilitatea metalelor specifice unei regiuni. Zonele gri indică procese care au loc și la scări mai mari decât cea stabilită convențional pentru o regiune.

Scale	Transport pathway of metals	Mechanism
Region $10^4$ - $10^{10}$ m <sup>2</sup>	Hydrological	Groundwater flow in different types of aquifers
Region $10^4$ - $10^8$ m <sup>2</sup>	Atmospheric	Dry and wet deposition from local sources
Bioaccumulation area $10^4$ - $10^8$ m <sup>2</sup>	Biological	Bioaccumulation in mammals and in non-migratory birds
1 <sup>st</sup> order catchment $10^5$ - $10^6$ m <sup>2</sup>	Hydrological	Retention in and remobilization from transversal buffer zones
2 <sup>nd</sup> -6 <sup>th</sup> order catchment $10^6$ - $10^8$ m <sup>2</sup>	Hydrological	Interactions between types of hydrological flows
Region of $10^6$ - $10^7$ m <sup>2</sup>	Various	Soil catena formation
Large order catchment $10^7$ - $10^9$	Hydrological	Retention in and remobilization from longitudinal buffer zones (floodplains)
Region of $10^6$ - $10^7$ m <sup>2</sup>	Atmospheric	Volatilization
Bioaccumulation area $10^5$ - $10^{12}$ m <sup>2</sup>	Biological	Bioaccumulation in migratory birds
Region $10^8$ - $10^{11}$ m <sup>2</sup>	Various	Zonal soil formation
Region $10^9$ - $10^{12}$ m <sup>2</sup>	Atmospheric	Dry and wet deposition from distant sources

Granițele entității complexe astfel definite sunt date de reuniunea tuturor granițelor sub-entităților sale ale căror proprietăți sunt observabile la anumite scări. Obiectul de mediu devine multi-scară nu doar în timp, ci și în spațiu și constituie pseudo-ierarhii de sisteme (figura 3). Circulația substanței în sistem se face prin cuplarea între sub-entități diferite la o anumită scară (prin procese, tabelul 1), ceea ce generează tipare de distribuție spațio-temporală a metalelor (în cazul proiectului nostru) detectabile la acea scară. Prin rolul unei variabile în mobilitatea metalelor înțelegem influența cauzală a ei în mecanismul de cuplare. Un rol direct este specific scării de cuplare, iar un rol indirect este rezultatul propagării efectelor la scări mai mari sau mai mici. Rolul carbonului organic în acest sens a fost caracterizat de Neagoe și colab. (2011, tabelul 2), iar cel al mineralogiei de Jianu și colab. (2011), ambele publicații fiind rezultate ale proiectului. Pentru o reconstrucție a conceptului de ierarhie de ecosisteme pornind de la procesele de diferite scări spațio-temporale cuplate, și pentru semnificația proprietăților emergente ale sistemelor ecologice în acest mod de reconstrucție, a se vedea Iordache și colab. (2010).



**Figura 2.** Modul de abordare al modelării integrate la două scări spațiale propus inițial (publicat în Iordache și colab. 2009).



**Figura 3.** Reprezentare generală a unei pseudo-ierarhii de entități de mediu (Env) cu indicarea mecanismelor de ecuplare cu entități externe (Ex, săgeți continue) la fiecare scară, care generează tipare specifice scării și implicit decuplarea parțială (săgeți întrerupte) a tiparelor de la scară mai mare de mecanismele de la scară mai mică și tiparele asociate lor. Sistemele de mediu de la scările 1 la trei (soluri, sisteme biologice, hidrosisteme, ecosisteme, sisteme socio-economice - nu sunt ierarhii reale de sisteme, ci doar pseudo-ierarhii pentru că includ în structura entități noi la fiecare scară (conceptualizate de obicei ca factori de comandă externi în paradigma ierarhiilor de sisteme clasice). Pentru a putea observa entitatea de mediu complexă Env-Ex este necesară o fereastră de observare cu o scară mai mare decât cea asociată observării Env sau Ex separate (Iordache și colab. 2011).

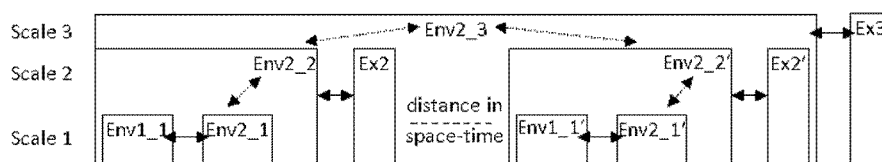
Am folosit acest model conceptual alternativ pentru a modela efectele proceselor locale la distanță în spațiu și timp (figura 4). Se poate observa că rolul indirect al unei variabile poate fi nu doar de la o scară la alta, ci și la aceeași scară dacă efectul este localizat la distanță în spațiu-timp.

**Tabelul 2.a** Exemple de roluri directe al microorganismelor observabile la micro-scări și de roluri indirecte observabile la scări variind de la ghiveci la coloană se sol (lisimetre) și parcelă în teren (Neagoe și colab. 2011).

Soil layer	Roles	Direct role by immobilization metals (D1)	Direct role by mobilization of metals (D2.1)	Direct role by supporting the mobilization or immobilization of metals (D2.2)	Indirect roles (I)
Soil layer relevant for plants	Microorganisms	Biosorption, intracellular accumulation, biomineral formation, redox immobilization, metals sorption to biogenic minerals	Chemolithotrophic leaching, chemoorganotrophic leaching, bioweathering, redox mobilization, methylation	Organic matter decomposition, organic acid and siderophores exudates	Transfer of metals to plants, and to lower soil layers
	Organic matter	Immobilization in litter, immobilization in soil aggregates, COD chelates in fine pores	Organochemical weathering, soluble chelates, organocolloids, free enzymatic degradation of immobile organic carbon	Energy source for microorganisms, buffering of soil solution	
Lower soil layer	Microorganisms	Same as in upper layer	Same as in upper layer	Same as in upper layer	Transfer of metals to lower soil layer or to subsoil
	Organic matter	Immobilization in soil aggregates, COD chelates in fine pores	Same as in upper layer	Same as in upper layer	

**Tabelul 2.b** Exemple de roluri directe ale carbonului organic observabile în formă agregată la nivel de sit și efecte indirecte observabile la scări variind între sit și bazin hidrografic mare (Neagoe și colab. 2011)

Type of site / Role	D1	D2.1	D2.2	I
Contaminated soil in the slope area	Immobilization in litter, immobilization in soil aggregates	Soluble chelates, organocolloids	Energy source for microorganisms, buffering of soil solution	Transfer to subsoil and groundwater and then to surface water, transfer to surface water by lateral types of flows, transfer to floodplains, volatilization
Mining dump or tailing dam	Same only in case of organic amendments			
Contaminated soil in the floodplain, contaminated stream ecotone	Immobilization in litter, immobilization in soil aggregates			Transfer to surface water during floods, transfer to groundwater, volatilization



**Figura 4.** Reprezentare generală a structurii unui model într-o abordare integrată pentru evaluarea efectelor unor procese locale implicate în mobilitatea metalelor într-un loc spațio-temporal asupra proceselor la distanță în spațiu-timp (desemnate prin ‘). Env1\_1 poate fi un iaz de decantare sau o haldă, sau un sol poluat. Env1\_2 poate fi o entitate complexă sol-vegetație. Env2 (de la scările 1 la 3) poate fi un hidrosistem, Ex2 pot fi caracteristici geomorfologice, pedologice sau microclimatice ale bazinului, Ex3 caracteristici geologice și climatice regionale ale unui bazin mai mare, iar modelul ar putea avea drept obiectiv prezicerea efectelor fitoremedierii locale asupra bioacumulării metalelor în plante la distanță, în lunca inundabilă. Se observă că sunt necesare ridicări și coborâri la scară succesive al unor variabile pentru a prezice efectele la distanță.

## 2. Rezultate ale experimentelor derulate la multiple scări spațiale

Experimentele la multiple scări spațio-temporale sunt cruciale pentru obținerea cunoașterii necesare în vederea ridicării la scară a proceselor cu scară specifică mai mică. În tabelul 3 sintetizăm utilitatea experimentelor la nivel de ghiveci, lisimetru și parcelă în teren.

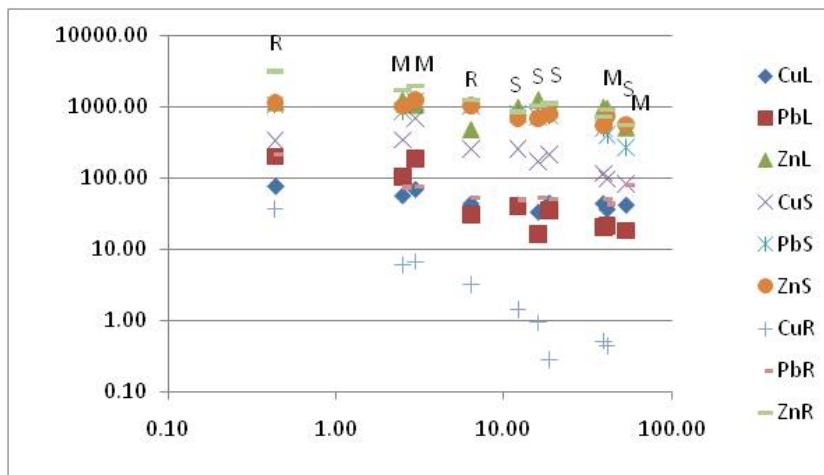
**Tabelul 3.** Abordare experimentală a studierii mobilității metalelor la trei scări spațio-temporale (după Iordache și colab. 2009).

Name of the system and usual scales	Environmental complex system studied at these scales	Patterns studied / control variables
Pot $10^{-2}$ m <sup>2</sup>	Soil + plants	Exploration by root, bioaccumulation / microorganisms, organic carbon, level and spatial structure of amendments
Lysimeter $10^{-1}$ - $10^0$ m <sup>2</sup>	Soil + plants + small scale hydro-system	Same as in pots + leaching, internal redistribution, net outputs / same as in pots + soil structure, hydraulic conductivity, humidity, redox potential on profile
Plot $4 \times 10^0$ - $10^2$ m <sup>2</sup>	Soil + plants + larger scale hydro-system + other organisms	Same as in pots + heterogeneity in space, margin effects, other effects due to external entities (consumers, runoff, etc) / same as in pots + variables for external entities.

Pentru o sinteză a rezultatelor experimentale ale proiectului în contextul programului de cercetare pe care îl derulăm de circa 10 ani a se vedea prezentarea Neagoe și colab. (2010) disponibilă pentru descărcare pe pagina web a proiectului. Lucrarea Nicoară și colab. (2010, disponibilă pe pagina web a proiectului) prezintă rezultatele primei culturi a experimentului cu lisimetre pe care l-am descris în rapoartele pe 2008 și 2009. Suplimentar față de această lucrare au fost obținute în 2010 și procesate parțial și datele experimentale pentru a doua cultură, de seară.

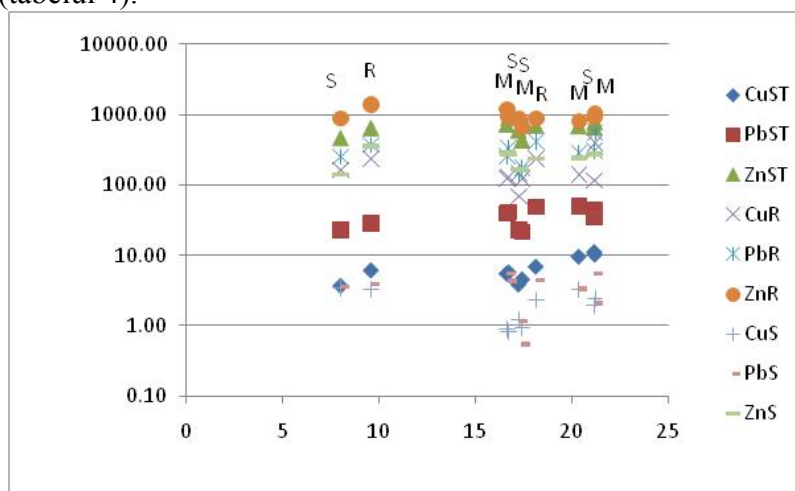
Deși coloanele de sol pentru experimentul cu lisimetre au fost prelevate de pe o suprafață mică și ne-am fi putut aștepta la un răspuns omogen, în realitate s-a constatat o heterogenitate semnificativă a coloanelor și a răspunsului plantelor la amendamentele cu fungi și cu fungi + streptomicete (ilustrată în figura 5 prin relația dintre biomasa totală a primei culturi și concentrațiile a trei metale în părțile plantei). În trei lisimetre (cu biomasele cele mai mici în figura 5) răspunsul primei specii cultivate (floarea soarelui) a fost foarte slab: într-un lisimetru de referință (R2) și în două lisimetre cu fungi micorizali (F2 și F4). Lisimetrul F2 a avut cele mai mari exporturi prin apa de percolare datorită solubilității metalelor și nu datorită permeabilității ridicate a substratului, indicând cea mai mare mobilitate a metalelor. R2 și F4, celelalte lisimetre cu biomasă mică, au avut solubilitate a metalelor mai mare decât F1 și F3, cu biomasă mai mare. Monitorizarea potențialului redox a oferit cele mai interesante rezultate în privința biomasei

reduse din lisimetrele R2, F2 și F4. Aceste lisimetre au manifestat o cădere mult mai puternică a potențialului redox în primii 10 cm de sol la precipitații, față de celelalte lisimetre. Putem presupune că o anumită structură a carbonului organic particulat în aceste lisimetre a făcut ca mobilitatea și biodisponibilitatea unor elemente să fie mare, și implicit toxicitatea pentru specia floarea soarelui. Pentru mai multe detalii despre prima cultură se poate consulta Nicoară și colab. (2010).

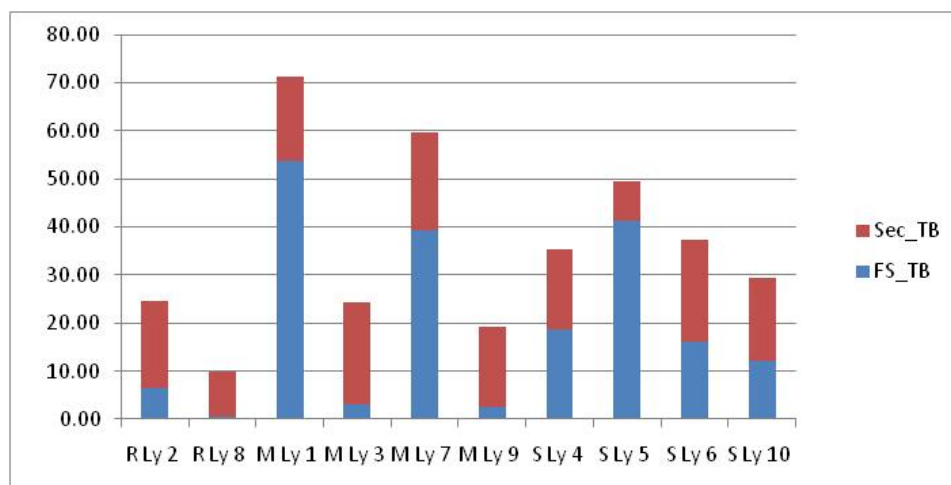


**Figura 5.** Relația logaritmică liniară între biomasa totală a fiecăruia dintre lisimetre și concentrația de metale în părți ale plantei - floarea soarelui, prima cultură (R = neamendat, F = amendat cu fungi micorizali, S = amendat cu fungi micorizali și streptomicete)

În mod surprinzător, rezultatele celei de a doua culturi arată un răspuns cu totul diferit în aceleași variante experimentale pentru specia secară (figura 6). Constatăm în primul rând o variantă S cu biomasa totală mică, situație datorată înghețării lisimetrului respectiv peste iarnă (secara a fost însămânțată din toamna anului 2009). Fenomenul biomasei mici în lisimetrele F2 și F4 nu a mai apărut, dar s-a menținut biomasa mai mică în R2, iar biomasele maxime au fost mai mici decât cele obținute pentru prima cultură de floarea soarelui (figura 7). Din observațiile de la a doua cultură de floarea soarelui (recoltată la începutul lunii octombrie 2010 și încă neanalizată complet), tiparul observat la prima cultură de floarea soarelui se repetă, deci este vorba de o diferență între răspunsul fiziologic diferit al celor două specii la aceleași condiții de contaminare și inoculare, situație sugerată și de diferențele mari între factorii de bioacumulare a metalelor în părțile plantelor (tabelul 4).



**Figura 6.** Relația logaritmică liniară între biomasa totală a fiecăruia dintre lisimetre și concentrația de metale în părți ale plantei - secară, prima cultură (R = neamendat, F = amendat cu fungi micorizali, S = amendat cu fungi micorizali și streptomicete)



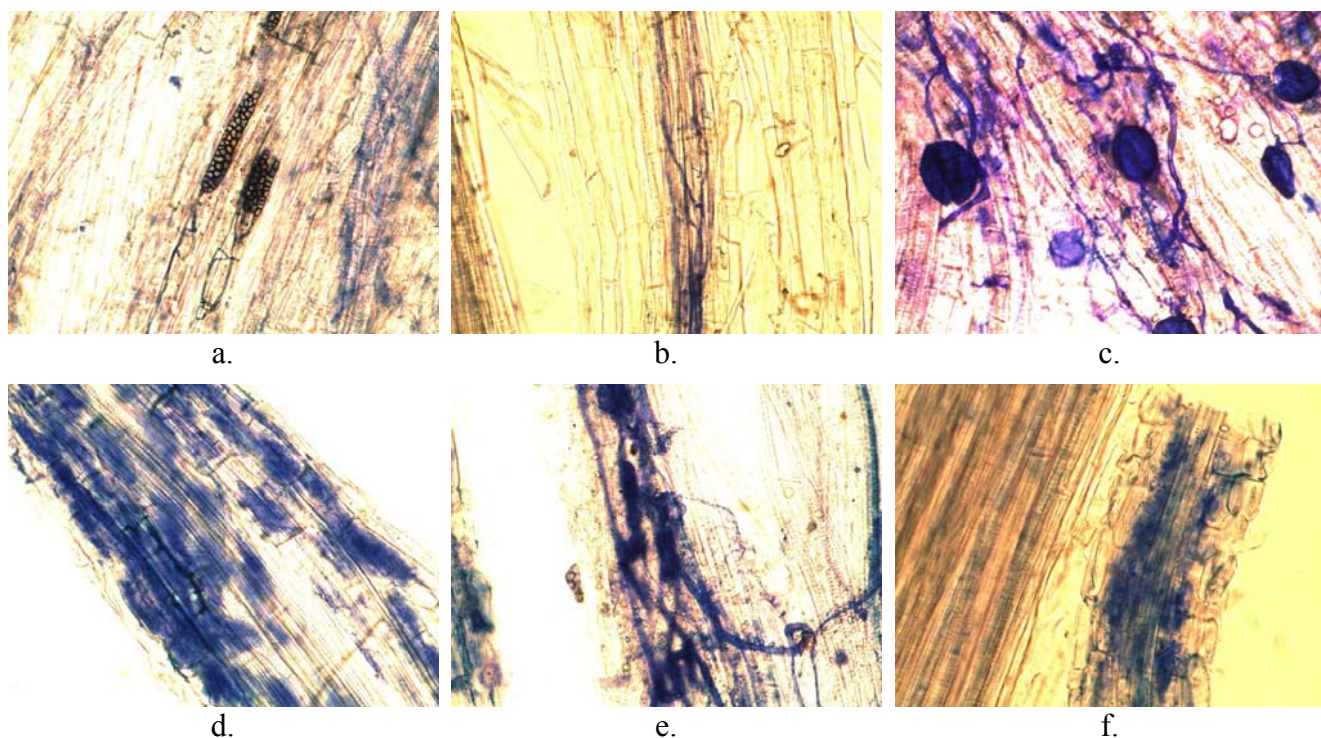
**Figura 7.** Biomasa cumulată a primelor două culturi în variantele experimentale (Sec = secară, FS = floarea soarelui, TB = biomasă totală în g substanță uscată).

**Tablelul 4** Factorii de bioacumulare ai Cu, Pb și Zn în secară (SEC) și floarea soarelui (FS) în partea supraterană (ST), frunze (F), tulpini (T) și rădăcini (R).

SEC	ST			R		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
R Ly 2	0.032	0.012	2.160	1.079	0.099	2.674
R Ly 8	0.035	0.010	2.107	1.345	0.137	4.423
M Ly 1	0.023	0.007	1.301	0.617	0.055	1.992
M Ly 3	0.054	0.014	2.769	2.077	0.180	3.658
M Ly 7	0.047	0.012	2.735	0.682	0.067	3.160
M Ly 9	0.028	0.010	2.217	0.628	0.069	3.593
S Ly 4	0.029	0.011	2.901	0.654	0.084	2.910
S Ly 5	0.019	0.007	1.629	0.870	0.082	3.019
S Ly 6	0.060	0.011	2.286	0.609	0.093	3.112
S Ly 10	0.022	0.006	1.896	0.395	0.036	2.663

FS	F			T			R		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
R Ly 2	0.192	0.021	1.164	1.140	0.680	2.552	0.014	0.035	3.071
R Ly 8	0.354	0.143	2.688	1.543	0.767	2.690	0.166	0.151	7.394
M Ly 1	0.207	0.017	1.412	0.413	0.249	1.572	0.000	0.074	1.568
M Ly 3	0.363	0.156	2.788	3.604	0.993	3.328	0.035	0.063	5.213
M Ly 7	0.186	0.017	2.272	0.499	0.422	1.283	0.002	0.042	1.677
M Ly 9	0.267	0.074	2.604	1.626	0.622	2.151	0.028	0.053	3.560
S Ly 4	0.214	0.028	2.389	1.034	0.603	2.063	0.001	0.039	2.882
S Ly 5	0.173	0.016	2.496	0.461	0.302	1.958	0.002	0.032	2.376
S Ly 6	0.162	0.012	3.256	0.849	0.525	1.784	0.005	0.039	2.684
S Ly 10	0.192	0.026	2.169	1.160	0.519	1.555	0.006	0.033	1.905

La analiza microscopică preliminară a fragmentelor colorate de rădăcină (figura 8) s-a putut observa prezența micorizelor și la plantele de secară din lisimetrele neamendate, explicabilă prin natura experimentului, solul fiind nesteril și expus la condiții de exterior. Va fi interesant de urmărit dacă persistă micorizarea în lisimetrele control și la generația a doua de floarea soarelui sau dacă această micorizare naturală în aceste condiții este specifică secarei.



**Figura 8.** Imagini microscopice ale fragmentelor de rădăcină colorate. a) și b) hife, arbusculi și paraziți la varianta R; c) și d) arbusculi, hife și vezicule la varianta F; e) și f) arbusculi și hife la varianta S

Secara nu a prezentat același model de creștere și bioacumulare de metale grele ca floarea soarelui. Chiar dacă biomasa plantelor nu a prezentat diferențe semnificative între varianta amendată cu fungi micorizanți și cea amendată cu fungi și streptomicete, au putut fi observate efecte semnificative ale amendării cu streptomicete asupra fiziologiei plantelor (activitatea superoxid-dismutazică și peroxidazică, date neprezentate aici din considerente de spațiu). Plantele din varianta S au fost mai sănătoase, cu concentrații mai mari de pigmenți asimilatori și niveluri mai reduse de stres oxidativ.

Modelul experimental ales evidențiază foarte bine importanța crucială a heterogenității parametrilor solului și a speciilor în înțelegerea efectelor inoculării asupra mobilizării metalelor prin apă de percolare și bioacumulare. Rezultatele sunt convergente cu cele obținute prin experimente derulate în cadrul unor proiecte de cercetare complementare (sintetizate în Neagoe și colab. 2010).

### 3 Rezultate ale investigațiilor în teren

Investigarea siturilor menționate în introducere a dus la identificarea unui număr de zone puternic contaminate situate la distanță față de sursa de poluare și care nu corespund presupuziției de scădere a contaminării cu distanța asumate ca existență de procedurile actuale de evaluare a riscului (tabelul 5).

În afara acestui rezultat deja publicat, raportăm aici rezultate ale modelării bioacumulării metalelor în plante din zona Copșa Mică, rezultate co-finanțate (în condițiile absenței cheltuielilor pentru consumabile în anul 2010 în proiectul de idei) la nivelul analizelor chimice cu un proiect de parteneriate. Contribuția proiectului de Idei în 2010 a fost finanțarea resursei umane pentru procesarea datelor.



**Tabelul 5** Lista zonelor contaminate la distanță (eng. „hot-spots”) identificate (Iordache și colab. 2011).

Source of metals	Large scale process	Distance to "hot spot"	Local scale process at distance (in "receptor area")		Case identified
			1	2	
Batteries factory	Atmosferic dispersion	2-3 km	forest barrier effect	-	Pantelimon (NEFERAL/ Acumulatorul)
Smelter		2-5 km	runoff	transversal particles buffering (geomorphology + plants)	Ampoi - Zlatna
Smelter		2-4 km	runoff	longitudinal particles buffering (geomorphology + plants)	Ampoi - Zlatna
Smelter		4-5 km	runoff	longitudinal buffering	V. Viilor - Copsa Mica
Mining dump	Surface water transport	12 km	longitudinal buffering	-	Ampoi - Hg mining dumps to floodplain
Mining dump + tailing dams + polluted soil		25 - 40 km	longitudinal buffering	-	Ampoi - various sources to floodplain
Acid mine drainage		10-15 km	groundwater recharge in karstic NATURA 2000 area	-	Geoagiu - mine to downstream groundwater Ardeu

În procesarea datelor am pornit de la un pachet de modele statistice de predicția a bioacumulării în plante (tabelul 6), dintre care unele dezvoltate chiar pornind de la date din zona Copșa Mică.

**Tabelul 6.** Ecuții de regresie din literatură aplicate la datele din zona Copșa Mică.

		lg Cd in frunze (ax + b)			lg Cu (ax + b)		lg Pb (ax+b)		lg Zn (ax + b)		
		a	b		a	b	a	b	a	b	
Bechtel-Jacobs (1998)	x = lg concentrație în sol	0.546	-0.207		0.394	0.291	0.561	-0.577	0.555	0.684	
Vrânceanu și colab. (2010) date de teren pentru diverse plante din zona Copșa Mică	x = lg concentrație în sol	0.7344	0.3086		0.4503	0.414	0.8393	0.3183	0.653	0.7291	
Vrânceanu și colab. (2010) date experimentale în frunze de porumb prin contaminare artificială a unui sol din lunca Târnavei	x = lg concentrație în sol	1.334	-1.116						0.549	0.653	
		ln Cd in frunze (ax + by + c)			ln Cu (ax + b)		lg Pb (ax+b)		ln Zn in frunze (ax + by + c)		
		a	b	c	a	b	a	b	a	b	c
Efroymsen și colab. (2004) date de teren pentru plante din diverse	x = ln concentrație în sol	0.53		-0.3	0.47	0.57	0.67	-1.09	0.33		1.89
Efroymsen și colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	x = ln concentrație în sol, y = pH	0.564	-0.27	1.152	0.394	0.669	0.561	-1.328	0.64	-0.77	2.362

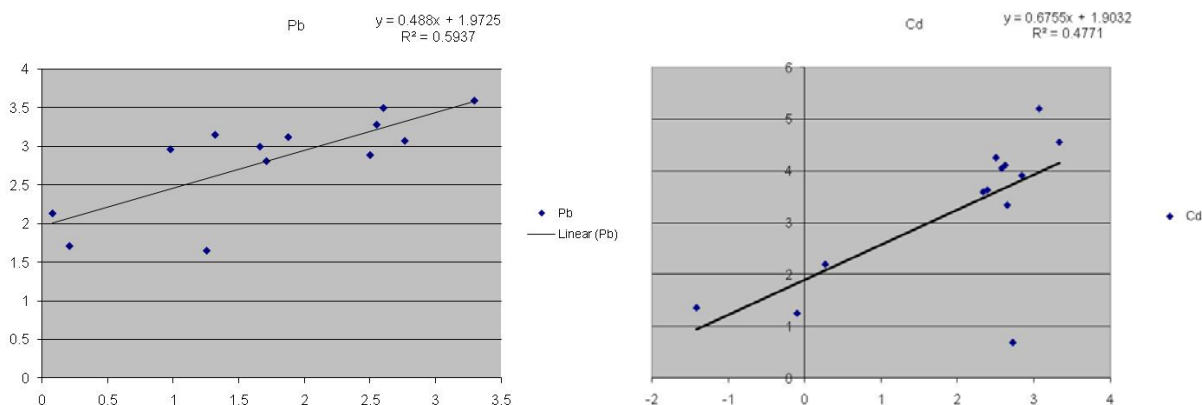
Tabelul 7 sintetizează relațiile dintre concentrațiile de metale în plante transformate logaritmic și concentrațiile de metal în sol transformate logaritmic, precum și relațiile dintre predicțiile modelelor introduse în tabelul 6 pornind de la concentrațiile reale din sol și concentrațiile reale în plante, transformate logaritmic. Se poate constata că cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul Pb, urmat de Zn și Cd, pentru Cu corelațiile lipsind cu desăvârșire. Există de asemenea diferențe importante între rezultatele obținute pentru seturile de date din Lunca Târnavei și Valea Viilor. Nu intrăm în acest raport în interpretarea rezultatelor, însă am observat că ele reflectă într-o anumită măsură mărimea domeniului de variație al concentrațiilor de metale în sol. În ce privește Cd, trebuie subliniat că multe din concentrațiile sale au fost sub limita de detecție, ceea ce a sărăcit structura setului de date.

**Tabelul 7.** Corelații dintre concentrațiile de metale în frunze de porumb (mg/kg transformate logaritmice) și concentrații de metale în sol (mg/kg transformate logaritmice) (ambele prelevate în 2009) sau concentrații în frunze prezise pornind de la concentrațiile în sol, de modele diverse, modele statistice (ecuațiile modelelor sunt prezentate în tabelul 6) cumulat și separat pe zone de prelevare (lunca Târnavei și Valea Viilor). Cu roșu sunt indicate corelațiile semnificative statistic și coeficienții de determinare cei mai mari.

y = ax+b	x	Toate probele					Lunca Târnavei					Valea Viilor				
		r <sup>2</sup>	p	N	b	a	r <sup>2</sup>	p	N	b	a	r <sup>2</sup>	p	N	b	a
Cd în frunze (lg)	Cd în sol (lg)	0.062	0.132	38	-0.390	0.455	0.147	0.023	35	-0.803	0.778			3		
Cd în frunze (lg)	Cd în frunze prezis cu Bechtel-Jacobs (1998)	0.062	0.132	38	-0.218	0.834	0.147	0.023	35	-0.508	1.424			3		
Cd în frunze (lg)	Cd în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date de teren pentru plante din diverse specii native	0.062	0.132	38	-0.581	0.620	0.147	0.023	35	-1.129	1.059			3		
Cd în frunze (lg)	Cd în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date experimentale prin contaminare artificială	inaplicabil					0.147	0.023	35	-0.152	0.583	inaplicabil				
Cd în frunze (ln)	Cd în sol (ln)	0.062	0.132	38	-0.898	0.455	0.147	0.023	35	-1.848	0.778			3		
Cd în frunze (ln)	Cd în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2004) date de teren pentru plante din diverse specii	0.062	0.132	38	-0.641	0.859	0.147	0.023	35	-1.408	1.467			3		
Cd în frunze (ln)	Cd în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	0.109	0.043	38	-0.209	1.050	0.159	0.018	35	-0.415	1.324			3		
Cu în frunze (lg)	Cu în sol (lg)	0.000	0.969	93	1.034	-0.005	0.000	0.895	58	0.997	0.022	0.003	0.749	35	1.104	-0.059
Cu în frunze (lg)	Cu în frunze prezis cu Bechtel-Jacobs (1998)	0.000	0.969	93	1.038	-0.012	0.000	0.895	58	0.981	0.055	0.003	0.749	35	1.148	-0.149
Cu în frunze (lg)	Cu în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date de teren pentru plante din diverse specii	0.000	0.969	93	1.039	-0.010	0.000	0.895	58	0.977	0.048	0.003	0.749	35	1.158	-0.131
Cu în frunze (ln)	Cu în sol (ln)	0.000	0.969	93	2.381	-0.005	0.000	0.895	58	2.297	0.022	0.003	0.749	35	2.542	-0.059
Cu în frunze (ln)	Cu în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	0.000	0.969	93	2.387	-0.010	0.000	0.895	58	2.270	0.046	0.003	0.749	35	2.614	-0.125
Cu în frunze (ln)	Cu în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	0.000	0.969	93	2.389	-0.012	0.000	0.895	58	2.260	0.055	0.003	0.749	35	2.642	-0.149
Pb în frunze (lg)	Pb în sol (lg)	0.443	0.000	88	-0.915	0.707	0.406	0.000	58	-1.180	0.818	0.007	0.671	30	0.120	0.109
Pb în frunze (lg)	Pb în frunze prezis cu Bechtel-Jacobs (1998)	0.443	0.000	88	-0.188	1.260	0.406	0.000	58	-0.339	1.458	0.007	0.671	30	0.232	0.194
Pb în frunze (lg)	Pb în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date de teren pentru plante din diverse specii	0.443	0.000	88	-1.184	0.842	0.406	0.000	58	-1.490	0.974	0.007	0.671	30	0.079	0.129
Pb în frunze (ln)	Pb în sol (ln)	0.443	0.000	88	-2.108	0.707	0.406	0.000	58	-2.716	0.818	0.007	0.671	30	0.276	0.109
Pb în frunze (ln)	Pb în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2004) date de teren pentru plante din diverse specii	0.443	0.000	88	-0.958	1.055	0.406	0.000	58	-1.386	1.220	0.007	0.671	30	0.453	0.162
Pb în frunze (ln)	Pb în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	0.443	0.000	88	-0.434	1.260	0.406	0.000	58	-0.781	1.458	0.007	0.671	30	0.533	0.194
Zn în frunze (lg)	Zn în sol (lg)	0.343	0.000	93	0.955	0.443	0.056	0.073	58	1.617	0.216	0.121	0.041	35	1.202	0.296
Zn în frunze (lg)	Zn în frunze prezis cu Bechtel-Jacobs (1998)	0.343	0.000	93	0.410	0.798	0.056	0.073	58	1.351	0.389	0.121	0.041	35	0.837	0.534
Zn în frunze (lg)	Zn în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date de teren pentru plante din diverse specii native	0.343	0.000	93	0.461	0.678	0.056	0.073	58	1.376	0.331	0.121	0.041	35	0.871	0.453
Zn în frunze (lg)	Zn în frunze prezis cu Vrânceanu □ colab. (2010) date experimentale prin contaminare artificială	inaplicabil					0.056	0.073	58	1.360	0.393	inaplicabil				
Zn în frunze (ln)	Zn în sol (ln)	0.343	0.000	93	2.200	0.443	0.056	0.073	58	3.723	0.216	0.121	0.041	35	2.767	0.296
Zn în frunze (ln)	Zn în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2004) date de teren pentru plante din diverse specii	0.343	0.000	93	-0.336	1.342	0.056	0.073	58	2.486	0.655	0.121	0.041	35	1.071	0.897
Zn în frunze (ln)	Zn în frunze prezis cu Efroymson □ colab. (2001) date de teren pentru plante din diverse specii	0.341	0.000	93	0.895	0.706	0.059	0.067	58	3.061	0.350	0.135	0.030	35	1.964	0.456

În figura 9 prezentăm relația concentrației în probe prelevate în 2010 din lunca Târnavei și predicțiile pentru Pb și Cd obținute folosind modelul pentru Pb, care la rândul lui a fost obținut pe datele din 2009, și modelul pentru Cd obținut pe date experimentale obținute de Vrânceanu și colab. (2010). Nici unul dintre modelele încercate nu dă rezultate satisfăcătoare pentru elementele esențiale Cu și Zn, și ca atare nu am inclus reprezentarea acestor relații. În cazul Pb și Cd se poate remarca că, deși valorile prezise sunt corelate cu cele reale, parametrii ecuației indică diferențe mari între valoarea absolută a concentrațiilor prezise și reale (în general cele reale sunt mai mici decât cele prezise), diferențe care pot fi explicate în cazul Pb prin momentul diferit de prelevare în sezonul de creștere a plantelor (iulie în 2010 față de septembrie în 2009 când s-au prelevate probele pe baza cărora s-a creat modelul).

**Figura 9.** Relații între concentrațiile de Pb și Cd în frunze de porumb prelevate în lunca Târnavei în iulie 2010 (logaritm natural, axa x) și concentrațiile prezise (logaritm natural axa y) de modelul de regresie dezvoltat pe baza datelor obținute pe probele prelevate în 2009 (Pb, proiectul METAGRO) și a modelului de regresie creat pe baza datelor experimentale prin contaminare artificială a solului (Cd, Vrânceanu și colab. 2010).



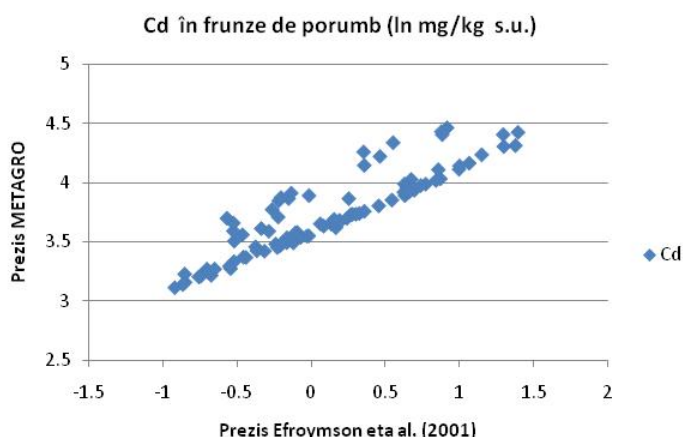
Un alt demers de procesare a datelor a fost printr-o regresie multiplă care să țină seama pe lângă concentrația din sol, și de pH-ul solului (am inclus exploratoriu și conductivitatea electrică, un alt parametru ușor de determinat, dar nu a dat rezultate) (figura 10). Regresia multiplă dintre concentrațiile de Cd în frunze de porumb (ln) și concentrațiile de metale din sol (ln) și pH-ul solului nu oferă predicții mai bune din punct de vedere al coeficientului de determinare decât ecuația similară a lui Efraymson și colab. (2001, a se vedea tabelul 6), iar coeficienții sunt nesemnificativi statistic, dar valorile concentrațiilor sunt mai apropiate de cele observate. De remarcat, totuși, că multe valori ale concentrațiilor de Cd în frunze de porumb au fost sub limita de detecție, iar includerea lor cu o valoare la jumătate din limita de detecție ar fi putut îmbunătăți forța predictivă a ecuației de regresie multiplă. În cazul Pb includerea pH-ului solului ca variabilă explicativă suplimentară alături de concentrația de Pb în sol are efecte neglijabile. La Zn singura variabilă reținută de metoda “step-wise forward” este concentrația de Zn în sol, iar în cazul Cu nici o variabilă nu este reținută ca explicativă prin această metodă. Se impune cu necesitate luarea în considerare a unei variabile asociate carbonului organic din sol, ușor de determinat (de exemplu pierderea la calcinare).

Toate aceste modele statistice precum și altele în curs de procesare pentru alte specii de plante și zone geografice vor fi integrate în software-ul open-source CAESAR-TRACER aflat în reconstrucție (din câteva surse de finanțare complementare) conform celor raportate în etapa pe 2009 a proiectului. Utilitatea acestui software va fi, din perspectiva cercetării fundamentale, de testare a unor ipoteze științifice legate de transportul metalelor prin simulare în diferite scenarii de utilizare a terenului și regimul hidrologic, iar din punct de vedere al cercetării aplicative, de asistare a deciziilor pentru managementul bazinelor contaminate cu metale la multiple scări

spațiale.

**Figura 10.** Rezultatul regresiiilor multiple pentru Cd și Pb și corelarea predicțiilor ecuației de regresie multiplă obținută în METAGRO cu cea a modelului Efroymson și colab. (2001).

Summary of Stepwise Regression pentru Cd în frunze de porumb (ln)							Regression Summary for Dependent Variable: CDF_LN						
Step	Multiple	Multiple	R-square	F - to		Variabls	R=	R <sup>2</sup> =	Adjusted R <sup>2</sup> =				
+in/-out	R	R-square	change	entr/rem	p-level	included	F(2,35)=3,1241	p<,05644	Std.Error of estimate: 1,4881				
pH sol	1	0.273	0.075	0.075	2.900	0.097	1						
Cd in sol (ln)	2	0.389	0.151	0.077	3.173	0.084	2						
							BETA	of BETA	B	of B	t(35)	p-level	
							Intercpt			5.525	3.427	1.612	0.116
							pH sol	-0.301	0.156	-0.828	0.430	-1.923	0.063
							Cd in sol (ln)	0.279	0.156	0.510	0.286	1.781	0.084
Summary of Stepwise Regression pentru Pb în frunze de porumb (ln)							Regression Summary for Dependent Variable: PBF_LN						
Step	Multiple	Multiple	R-square	F - to		Variabls	R=	R <sup>2</sup> =	Adjusted R <sup>2</sup> =				
+in/-out	R	R-square	change	entr/rem	p-level	included	F(2,85)=35,533	p<,00000	Std.Error of estimate: 1,0068				
Pb în sol (ln)	1	0.665	0.443	0.443	68.306	0.000	1						
pH sol	2	0.675	0.455	0.013	1.980	0.163	2						
							BETA	of BETA	B	of B	t(85)	p-level	
							Intercpt			-3.301	0.978	-3.376	0.001
							Pb în sol (ln)	0.629	0.084	0.668	0.089	7.464	0.000
							pH sol	0.119	0.084	0.184	0.131	1.407	0.163



Încheiem acest capitol prin a menționa că rezultatele aplicării formei actuale a software-ului CAESAR-TRACER în lunca Dunării, raportate în curs de publicare în etapa pe 2009 a proiectului, au fost publicate de Bodescu și colab. în 2010.

#### 4. Direcții de cercetare

Orice entitate de mediu delimitată local în spațiu-timp este o sursă de metale. Dacă este o sursă primară sau secundară, depinde de scara de timp a analizei. Metalele mobilizate la o anumită scară pot fi reținute prin procese care au loc la o altă scară. Parametrul cheie care trebuie determinat este scara spațio-temporală a retenției. Carbonul organic, de exemplu, este implicat în retenția și remobilizarea metalelor de la scara agregatelor din sol până la cea a sistemelor fluviale, chiar dacă din punct de vedere al identității moleculare, rareori avem de a face cu o păstrare a structurilor inițiale responsabile de mobilizarea sau reținerea metalelor. Un program de cercetare care să evalueze efectele proceselor locale care implică microorganisme și plante la distanță față de sursa de contaminare este indisolubil legat de structura carbonului organic. O detaliere a acestei structuri nu a fost făcută în acest proiect, cum nu a fost făcută nici o detaliere a fazelor amorfe sau minerale în care se află metalele. Din punct de vedere al înțelegerii micro-mecanismelor care susțin de exemplu diferențele dintre rezultatul inoculărilor în coloanele de sol din lisimetre, rezultă că o astfel de investigare este obligatorie, întrucât presupuziția de omogenitate a structurii mineralogice și a carbonului organic la scară mică (metrii distanță) nu a fost satisfăcută, după cum au dovedit rezultatele experimentale.

La scară mai mare, o altă direcție de cercetare este aplicarea conceptului de spirală a nutrienților („nutrient spiralling”) dezvoltat pentru biogeochimia sistemelor fluviale (sinteză în Ensign și

Doyle 2006) la biogeochimia metalelor. În paradigma multi-scară introdusă de noi ne-ar putea interesa formularea unor ipoteze cu privire la timpul de tranzitare a sistemelor de diferite scări de către diferite elemente (coloană de sol, cale subterană de transfer vertical, hidrosisteme în zona de pantă a bazinelor, bazin mic și bazine hidrografice mai mari), cu privire la mecanismele care susțin diferențele dintre elemente și în particular rolul plantelor și al microorganismelor. Pot fi formulate de asemenea ipoteze ecotoxicologice cu privire la efectele timpului de stocarea al metalelor asupra productivității unității de stocare și asupra unor parametri funcționali ai comunităților de microorganisme (comparând de exemplu coloane de sol caracterizate de parametri biogeochimici diferiți).

O întrebare generică pe care o putem formula la finalul proiectului este următoarea: care este importanța relativă a mineralelor, carbonului organic, microorganismelor și plantelor în controlarea „pasului spiralei”<sup>1</sup> metale diferite implicând procese de diferite scări și în diferite scenarii ale condițiilor de mediu (în special condiții hidrologice și de temperatură).

## Concluzii

Proiectul a produs cunoaștere fundamentală cu privire la mecanismele mobilității metalelor la scări spațiale variind de la coloana de sol (prin experiment cu lisimetre) la bazine hidrografice contaminate (prin studii în teren și modelare) și, pornind de la faptele experimentale și de teren, a condus la restructurarea modelului conceptual de la cel al unei ierarhii reale de sisteme („nested hierarchy”, acceptat la începutul proiectului) la cel al unor obiecte complexe de mediu caracterizate de proprietăți cu multiple scări spațio-temporale organizate în pseudo-ierarhii de sisteme cu decuplare parțială între nivelurile pseudo-ierarhice. Rezultatele au fost valorificate în 5 capitole Springer cu structură generală de analiză critică urmată de contribuție de cercetare originală, 2 articole în reviste cotate ISI, un articol într-o revistă indexată ISI, o prezentare ca urmare a unei invitații la o conferință COST în decembrie 2010, și numeroase alte comunicări și postere cu lucrări în analelele conferinței (toate publicațiile sunt disponibile pentru descărcare pe pagina proiectului).

## Bibliografie

- Bechtel-Jacobs, 1998, Empirical models for the uptake of inorganic chemicals from soil by plants, Bechtel-Jacobs Company LLC, Oak Ridge, TN. BJC/OR-133
- Bodescu F, Iordache V (2010) Modeling hydrological processes to evaluate alternatives for ecologic reconstruction in the Danube floodplain near Braila, Romania, Proceedings of 38th IAD Conference, Dresda, Germania, disponibil la [www.mecoter.cesec.ro](http://www.mecoter.cesec.ro), pagina de publicații
- Efroymsen R. A., Sample B. E., Suter II G. W., 2001, Uptake of inorganic chemicals from soil by plant leaves: regression of field data, *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 2561-2571
- Efroymsen R. A., Sample B. E., Suter II G. W., 2004, Bioaccumulation of inorganic chemicals from soil by plants: spiked soils vs. field contamination or background, *Human and Ecological Risk Assessment*, 10, 1117-1127
- Ensign SH, Doyle MW (2006) Nutrient spiralling in streams and river networks, *J Geophys Res* 111: G04009, doi:10.1029/2005JG000114
- Farcasanu I, Matache M, Neagoe A, Iordache V (2010) Hyperaccumulation: a key to heavy metal bioremediation in Kothe E. Varma A. (editors), *Bio-geo-interactions in contaminated soils*, Springer
- Iordache V, Ion S, Pohoăț A (2009) Integrated modeling of metals biogeochemistry: potential and limits. în *Chemie der Erde - Geochemistry* 69: 125-169

---

<sup>1</sup> Pasul spiralei este distanța necesară pentru un atom ca să treacă din formă dizolvată în formă particulată, în formă biologică și apoi din nou în formă dizolvată (Newbold et al. 1981).

- Iordache V, Kothe E, Neagoe A, Gherghel F (2010) A conceptual framework for up-scaling ecological processes and application to ectomycorrhizal fungi, in Rai M, Varma A (ed.) Diversity and Biotechnology of Ectomycorrhiza. Springer, 255-299
- Iordache V, Lăcătușu R, Scărădeanu D, Onete M, Jianu D, Bodescu F, Neagoe A, Purice D, Cobzaru I (2011) Scale specific processes of metals mobility in contaminated areas, in Kothe E. Varma A. (editors), Bio-geo-interactions in contaminated soils, Springer
- Jianu D, Iordache V, Soare B, Petrescu L (2011) The role of mineralogy in the hazard potential of abandoned mine sites, in Kothe E, Varma A (eds) Bio-geo-interactions in contaminated soils, Springer
- Neagoe A, Iordache V, Farcasanu IC (2011) The role of organic matter in the mobility of metals in contaminated sites, in Kothe E. Varma A. (editors), Bio-geo-interactions in contaminated soils, Springer
- Neagoe A, Iordache V, Kothe E (2010) Effects of the inoculation with AM fungi on plant development and oxidative stress in areas contaminated with heavy metals, prezentare la workshop-ul COST 870, Jyvaskyla, Finlanda, [www.mecoter.cesec.ro](http://www.mecoter.cesec.ro), pagina de publicație
- Neagoe A, Merten D, Iordache V, Buechel G (2009) The effect of bioremediation methods involving different degrees of soil disturbance on the export of metals by leaching and by plant uptake, Chem Erde 69: 57-73
- Newbold JD, Elwood JV, O'Neill RV, Winkle WV (1981) Measuring nutrient spiralling in streams, Can J Fish Aquat Sci 38: 860-863
- Nicoară A., Neagoe A, Donciu R, Iordache V (2010), The effects of mycorrhizal fungi, streptomyces and plants on heavy metal mobility and bioaccumulation of an industrially enriched soil: preliminary results of a lysimeter experiment, Proceedings of the MEEMB conference, Timisoara
- Vrânceanu N.-O., Motelică D.-M., Dumitru M., Gamen E., 2010, Comportarea unor metale în sistemul sol-plantă, Ed. Solness, Timișoara